

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-037992

(43)Date of publication of application : 19.02.1991

(51)Int.Cl.

H05B 33/10

C09K 11/06

H05B 33/14

(21)Application number : 01-171037

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 04.07.1989

(72)Inventor : YOKOYAMA SEIICHIRO

(54) MANUFACTURE OF ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable the efficient manufacture of an organic electroluminescent element of a large luminous amount and area, and long lifetime with relatively simple operation by forming a luminous layer on the electrode of anode or cathode via a process with power supply in the condition where the film of a luminous layer material is formed.

CONSTITUTION: A luminous layer material is dispersed or solubilized in a water soluble media with an interfacial active agent of 10 to 20 HLB. In addition, a luminous layer is formed on the electrode of anode or cathode via the processing of the dispersed or solubilized solution with power supply in the condition where the layer of the luminous layer is generated. According to the aforesaid construction, operation such as alignment is not required in laminating functional thin films on the electrode, and a desired thin film can be efficiently manufactured with relatively simple operation. Also, the obtained organic EL element has a wide contact area and high brightness and efficiency.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

⑫ 公開特許公報(A) 平3-37992

⑬ Int.Cl.⁵H 05 B 33/10
C 09 K 11/06
H 05 B 33/14

識別記号

Z

庁内整理番号

6649-3K
7043-4H
6649-3K

⑭ 公開 平成3年(1991)2月19日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全13頁)

⑮ 発明の名称 有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法

⑯ 特 願 平1-171037

⑰ 出 願 平1(1989)7月4日

⑱ 発 明 者 横 山 清 一 郎 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内

⑲ 出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 大 谷 保

明 細 書

1. 発明の名称

有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 陽極/発光層/陰極からなる有機エレクトロルミネッセンス素子を製造するにあたり、発光層材料を水性媒体中でHLB値10～20の界面活性剤にて分散あるいは可溶化して得た分散液あるいは可溶化溶液を、陽極あるいは陰極の電極上に前記発光層材料の膜が生成する条件下で通電処理して発光層を形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

(2) 陽極/正孔注入輸送層/発光層/陰極からなる有機エレクトロルミネッセンス素子を製造するにあたり、正孔注入輸送層材料及び/又は発光層材料を水性媒体中でHLB値10～20の界面活性剤にて分散あるいは可溶化して得た分散液あるいは可溶化溶液を、陽極あるいは陰極の電極上に前記材料の膜が生成する条件下で通電処理して正孔注入輸送層及び/又は発光層を形成すること

を特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

(3) 陽極/発光層/電子注入輸送層/陰極からなる有機エレクトロルミネッセンス素子を製造するにあたり、発光層材料及び/又は電子注入輸送層材料を水性媒体中でHLB値10～20の界面活性剤にて分散あるいは可溶化して得た分散液あるいは可溶化溶液を、陽極あるいは陰極の電極上に前記材料の膜が生成する条件下で通電処理して発光層及び/又は電子注入輸送層を形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

(4) 陽極/正孔注入輸送層/発光層/電子注入輸送層/陰極からなる有機エレクトロルミネッセンス素子を製造するにあたり、正孔注入輸送層材料、発光層材料及び電子注入輸送層材料の少なくとも一層の材料を水性媒体中でHLB値10～20の界面活性剤にて分散あるいは可溶化して得た分散液あるいは可溶化溶液を、陽極あるいは陰極の電極上に前記材料の膜が生成する条件下で通

電処理して正孔注入輸送層、発光層及び電子注入輸送層の少なくとも一層を形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

(5) 界面活性剤がフェロセン誘導体である請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法に関し、詳しくは発光量が多く、応答速度が速く、種々の表示材料等として有用な有機エレクトロルミネッセンス素子の効率のよい製造方法に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

エレクトロルミネッセンス素子(以下E.L.素子という)は、自己発光のため視認性が高く、また完全固体素子であるため耐衝撃性に優れるという特徴を有しており、現在、無機、有機化合物を発光層に用いた様々なE.L.素子が提案され、実用化が試みられている。このうち、有機薄膜E.L.素子

は、印加電圧を大幅に低下させることができるため、各種材料が開発されつつある。

この有機薄膜E.L.素子としては、陽極/発光層/陰極からなる有機E.L.素子、陽極/正孔注入輸送層/発光層/陰極からなる有機E.L.素子、陽極/発光層/電子注入輸送層/陰極からなる有機E.L.素子あるいは陽極/正孔注入輸送層/発光層/電子注入輸送層/陰極からなる有機E.L.素子など、電極に発光層及び各種機能を有する薄膜を積層したものが種々開発されている。

従来、このような有機E.L.素子の製造方法としては種々の積層方法、例えば蒸着法、イオンビーム法、プラズマ重合法、LB法等を利用した方法が知られている。しかし、これらの方法では、その工程が複雑であり生産性が悪いという欠点があった。また、これらの方法で得られる有機E.L.素子は発光量や発光面積が小さいなどの問題がある。(課題を達成するための手段)

そこで本発明者らは、発光量及び発光面積が大きく、また寿命が長い有機E.L.素子を比較的簡易

な操作で効率よく製造する方法を開発すべく鋭意研究を重ねた。

その結果、発光層の材料あるいはその他の機能層の材料を水性媒体中でHLB値10～20の界面活性剤を用いて得られる分散液あるいは可溶化液を電極上で特定の条件下で通電処理する方法、所謂ミセル電解法を用いて発光層等を形成することにより、上記の課題を達成できることを見出した。

本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は陽極/発光層/陰極からなる有機E.L.素子を製造するにあたり、発光層材料を水性媒体中でHLB値10～20の界面活性剤にて分散あるいは可溶化して得た分散液あるいは可溶化溶液を、陽極あるいは陰極の電極上に前記発光層材料の膜が生成する条件下で通電処理して発光層を形成することを特徴とする有機E.L.素子の製造方法を提供するものである。また、本発明は陽極/正孔注入輸送層/発光層/陰極からなる有機E.L.素子、陽極/発光層/電子注入輸送

層/陰極からなる有機E.L.素子あるいは陽極/正孔注入輸送層/発光層/電子注入輸送層/陰極からなる有機E.L.素子を製造するにあたって、正孔注入輸送層材料、発光層材料及び電子注入輸送層材料の少なくとも一層の材料を上記方法と同様にして分散液あるいは可溶化溶液として、これを通電処理して所望する機能層を形成して有機E.L.素子を製造する方法をも提供するものである。

本発明はこのように(1)陽極/発光層/陰極からなる有機E.L.素子、(2)陽極/正孔注入輸送層/発光層/陰極からなる有機E.L.素子、(3)陽極/発光層/電子注入輸送層/陰極からなる有機E.L.素子及び(4)陽極/正孔注入輸送層/発光層/電子注入輸送層/陰極からなる有機E.L.素子を製造するにあたって、所謂ミセル電解法を利用する方法である。ここで、本発明の方法は、E.L.素子を構成する層のうち少なくとも一層をミセル電解法にて積層するもので、ミセル電解法にて形成しない他の層は、他の積層方法、例えばマスキング蒸着法、イオンビーム法、プラズマ法、ス

バックリング法、エッチング法、キャスト法、ディップ法、LB法などを組み合わせて行うことができる。

本発明において用いられる有機EL素子の発光層材料としては、発光機能の有機化合物であれば良く、特に制限はなく、従来公知の化合物の中から任意に選択して用いることができる。例えば多環縮合芳香族化合物、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系などの蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、ジスチリルベンゼン系化合物などを用いることができる。

前記多環縮合芳香族化合物としては、例えばアントラセン、アントラキノ、ナフタレン、フェナンスレン、ピレン、クリセン、ペリレン骨格を含む縮合環発光物質や、約8個の縮合環を含む他の縮合環発光物質などを挙げることができる。また前記各系の蛍光増白剤としては、例えば特開昭59-194393号公報に記載のものを用いることができ、その代表例としては、2, 5-ビス

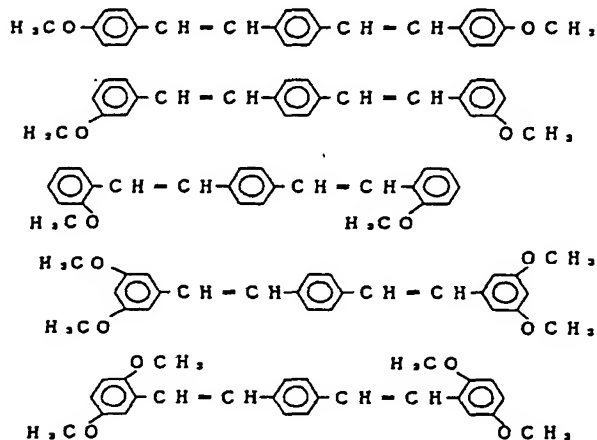
(5, 7-ジ-*o*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1, 3, 4-チアジアゾール; 4, 4'-ビス(5, 7-*o*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン; 4, 4'-ビス(5, 7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン; 2, 5-ビス(5, 7-ジ-*o*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン; 2, 5-ビス[5-(α , α -ジメチルベンジル)-2-ベンゾオキサゾリル]チオフエン; 2, 5-ビス(5, 7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル)-3, 4-ジフェニルチオフエン; 2, 5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン; 4, 4'-ビス-(2-ベンゾオキサゾリル)ビフェニル; 5-メチル-2-(2-[4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル]ビニル)ベンゾオキサゾール; 2-(2-(4-クロロフェニル)ビニル)ナフト(1, 2-d)オキサゾールなどのベンゾオキサゾール系、2, 2'-(*p*-フェニレンジビニレン)-ビス

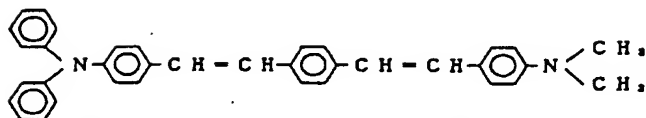
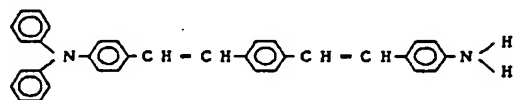
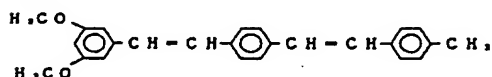
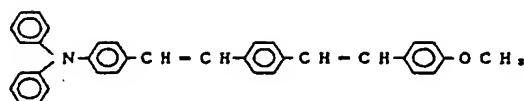
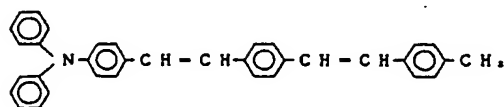
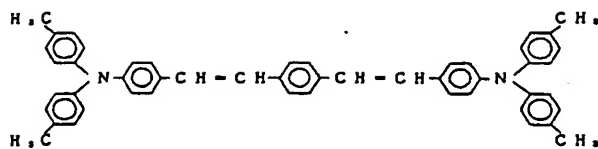
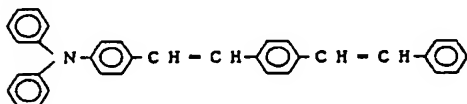
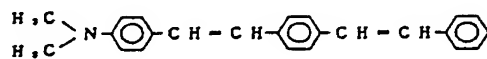
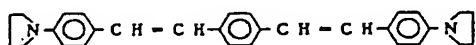
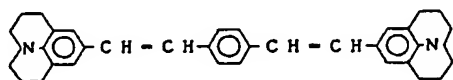
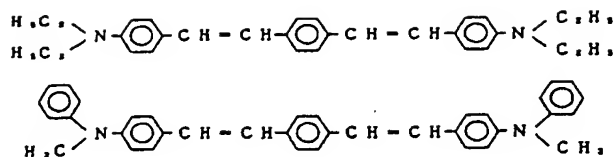
ベンゾチアゾールなどのベンゾチアゾール系、2-(2-[4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル]ビニル)ベンゾイミダゾール; 2-(2-[4-カルボキシフェニル]ビニル)ベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤が挙げられる。

また前記金属キレート化オキシノイド化合物としては、例えば特開昭63-295695号公報記載のものを用いることができる。その代表例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾ[*f*]-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、ポリ(亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノール)メタン)などの8-ヒドロキ

シキノリン系金属錯体やジリチウムエビンドリジオンなどが挙げられる。

また、前記ジスチリルベンゼン系化合物としては、例えば特願平1-29681号明細書に記載のものを用いることができる。明細書記載の1, 4-ビス(アルキルスチリル)ベンゼン誘導体としては各種のものがあるが、例えば次のものをあげることができる。





本発明の有機EL素子における発光層は、上記の材料から適宜選定して用いればよいが、二種類以上を併用することもできる。

また、発光層は、電極の間に一層だけ存在させてもよく、あるいは別の材料の発光層を積層してもよい。さらに、目的とする素子に応じて、電極と発光層の間に正孔注入輸送層及び／又は電子注入輸送層とを介在させることも有効である。また、各機能層は、一層からなるものでも、また複数の層からなるものでもよい。

このように、各機能層の積層構造とすることにより、発光層だけの単層型のものより発光強度を大幅に向上させることができる。

本発明の有機EL素子としては、(1)陽極／発光層／陰極、(2)陽極／正孔注入輸送層／発光層／陰極、(3)陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子注入

輸送層／陰極あるいは(4)陽極／発光層／電子注入輸送層／陰極をこの順序で積層した各態様のものをあげることができる。

正孔注入輸送層を陽極と発光層との間に挟むことにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入される。積層される正孔注入輸送層の材料としては、陽極より注入された正孔を発光層に伝送する機能を有する層を形成する正孔伝達化合物であれば、特に制限なく使用できる。ここで好ましい正孔伝達化合物は、 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ ボルト/cmの電場を与えられた電極間に層が配置された場合、少なくとも 10^{-4} cd/ボルト・秒の正孔移動度をもつ。従って好ましい例としては、光導電材料において正孔の電荷輸送材として用いられている各種化合物があげられる。

このような電荷輸送材として以下のような例があげられる。

①米国特許第3112197号明細書等に記載されているトリアゾール誘導体、

②米国特許第3189447号明細書等に記載さ

れているオキサジアゾール誘導体、

③特公昭37-16096号公報等に記載されているイミダゾール誘導体、

④米国特許第3615402号、同3820989号、同3542544号明細書や特公昭45-555号、同51-10983号公報さらには特開昭51-93224号、同55-17105号、同56-4148号、同55-108667号、同55-156953号、同56-36656号公報等に記載されているポリアリーラルカン誘導体、

⑤米国特許第3180729号、同4278746号明細書や特開昭55-88064号、同55-88065号、同49-105537号、同55-51086号、同56-80051号、同56-88141号、同57-45545号、同54-112637号、同55-74546号公報等に記載されているピラゾリン誘導体およびピラゾロン誘導体、

⑥米国特許第3615404号明細書や特公昭

51-10105号、同46-3712号、同47-25336号公報さらには特開昭54-53435号、同54-110536号、同54-119925号公報等に記載されているフェニレンジアミン誘導体、

⑦米国特許第3567450号、同3180703号、同3240597号、同3658520号、同4232103号、同4175961号、同4012376号明細書や特公昭49-35702号、同39-27577号公報さらには特開昭55-144250号、同56-119132号、同56-22437号公報、西独特許第1110518号明細書等に記載されているアリーラルアミン誘導体、

⑧米国特許第3526501号明細書等に記載されているアミノ置換カルコン誘導体、

⑨米国特許第3257203号明細書等に記載されているオキサゾール誘導体、

⑩特開昭56-46234号公報等に記載されているスチリルアントラセン誘導体、

⑪特開昭54-110837号公報等に記載されているフルオレノン誘導体、

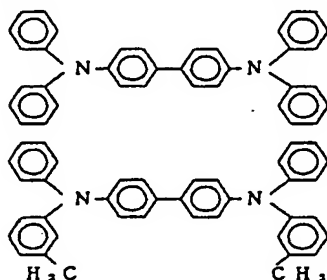
⑫米国特許第3717462号明細書や特開昭54-59143号、同55-52063号、同55-52064号、同55-46760号、同55-85495号、同57-11350号、同57-148749号公報等に記載されているヒドラゾン誘導体、

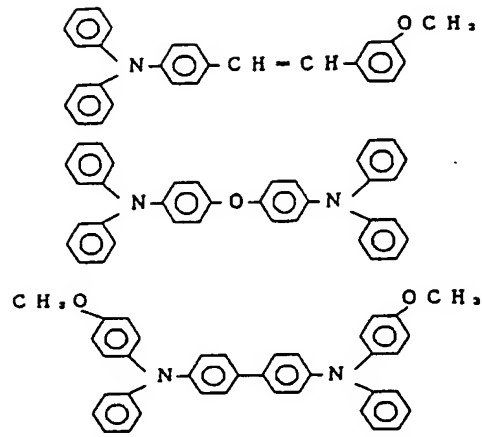
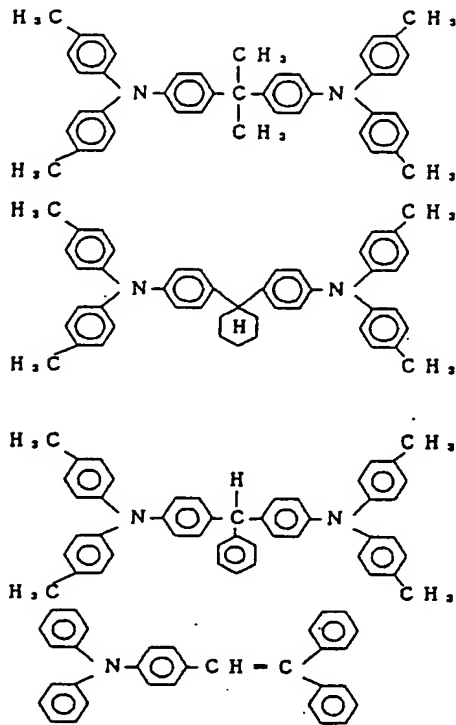
⑬特開昭61-210363号、同61-228451号、同61-14642号、同61-72255号、同62-47646号、同62-36674号、同62-10652号、同62-30255号、同60-93445号、同60-94462号、同60-174749号、同60-175052号公報等に記載されているスチルベン誘導体などを列挙することができる。

さらに特に好ましい例としては、特開昭63-295695号公報に開示されているホール輸送層としての化合物(芳香族三級アミン)や正孔注入層としての化合物(ポルフィリン化合物)をあ

げることができる。

さらに特に正孔伝達化合物として好ましい例は、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報及び米国特許第4127412号明細書等に開示されているものである。それらの例を示せば次の如くである。

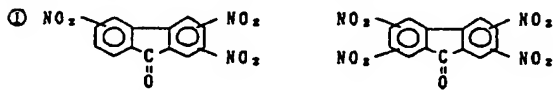




本発明の正孔注入輸送層はこれらの化合物を1種または2種以上から成る一層で構成されてもよいし、あるいは別種の化合物からなる他の正孔注入輸送層を積層したものであってもよい。

一方、本発明では、電子注入輸送層を陰極と発光層との間に挟むことにより、より低い電界で多くの電子が発光層に注入される。電子注入輸送層の材料としては、電子伝達化合物から成るもので

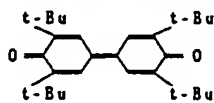
あって、陰極より注入された電子を発光層にする機能を有するものである。このような材料としては上記の如き機能を有する薄膜を形成しうるものであれば、特に制限なく使用することができる。具体的には次のようなものがあげられる。



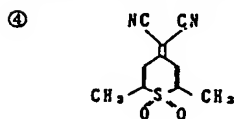
などのニトロ置換フルオレノン誘導体、

②特開昭57-149259号、同58-55450号、同63-104061号公報等に記載されているアントラキノジメタン誘導体、

③Polymer Preprints, Japan Vol. 37, No. 3 (1988), p. 681等に記載されている



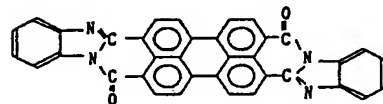
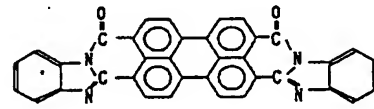
などのジフェニルキノン誘導体、



などのチオピランジオ

キシド誘導体、

⑤J. J. APPL. Phys., 27, L 269(1988)等に記載されている

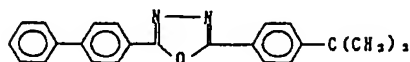


で表わされる化合物、

⑥特開昭60-69657号、同61-143764号、同61-148159号公報等に記載されているフレオレニリデンメタン誘導体、

⑦特開昭61-225151号、同61-233750号公報等に記載されているアントラキノジメタン誘導体及びアントロン誘導体などをあげることができる。

④日本学術振興会、光電相互変換第125委員会
第129回研究会にて九州大学 安達らの講演に
より開示された



で表わされる化合物、

本発明の方法では、上記の如き材料を用いて、所謂ミセル電解法、即ちこれらの材料を水性媒体中でHLB値10～20の界面活性にて分散あるいは可溶化して得た分散液あるいは可溶化溶液を、電極（陽極又は陰極）上に前記材料の膜（薄膜）が生成する条件下で通電処理する方法を行うことにより、効率よく薄膜の層を形成することができる。

このような有機EL素子は通常基板上に形成される。本発明の有機EL素子において使用される基板は、透明性を有するものが好ましく、一般にガラス、透明プラスチック、石英等が充当される。

また、電極（陽極、陰極）としては次の如きものが好ましい。陽極としては仕事関数の大きい即

Na、Na-K合金、Mg、Li、Mg/Cu混合物、Al/AlO₃、Inなどが挙げられる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着あるいはスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。前記のような公知のマスク法、エッチング法によりパターン加工できる。また電極としてシート抵抗は数百Ω/cm以下が好ましい。さらに膜厚は通常10nmないし1μm、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれる。なお、本発明の素子においては該陽極または陰極のいずれか一方が透明または半透明であることが発光を透過し、取り出す効率がよいので好ましい。

本発明の方法では、まず上述の如き基板上に上記の方法にて電極（陽極または陰極）をパターンニングして形成し、このものの上に所望の薄膜、即ち発光層、正孔注入輸送層あるいは電子注入輸送層の少なくとも一層を、所謂ミセル電解法にて積層し、さらに電極、基板上の電極が陽極の場合は陰極、基板上の電極が陰極の場合は陽極を形成す

ち、4eV以上の金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Auなどの金属、CuI、ITO、SnO₂、ZnOなどの導電性透明材料、導電性ポリマー、酸化物導電体が挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着あるいはスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この際、公知の方法例えばマスクを用いた方法あるいはレジストを用いたエッチング法等により電極をパターン加工できる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また電極としてのシート抵抗は数百Ω/cm以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10～200nmの範囲で選択される。

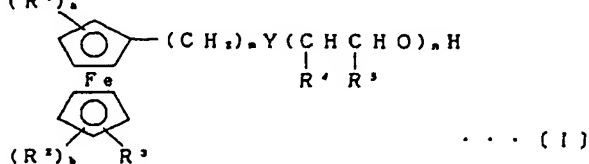
一方、陰極としては仕事関数の小さい即ち、4eV以下の金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、

る。

この積層にあたり、該積層材料、具体的には上記発光層、正孔注入輸送層あるいは電子注入輸送層の材料を1種あるいは必要により2種以上を水性媒体中でHLB値10～20の界面活性剤にて分散あるいは可溶化して分散液あるいは可溶化溶液を得る。ここで水性媒体としては水をはじめ、水とアルコールの混合物、水とアセトンの混合液など様々な媒体を挙げることができる。

一方、本発明の方法では、界面活性剤として、HLB値10～20、好ましくは12～18の界面活性剤を用いる。このような界面活性剤の好適例をあげれば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどの非イオン系界面活性剤をあげることができる。そのほか、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、脂肪酸ジエチルアミ

ノエチルアミドなどを使用することも可能である。さらに、界面活性剤の好ましい例として次の如きフェロセン誘導体が挙げられる。すなわち一般式 (R¹)、

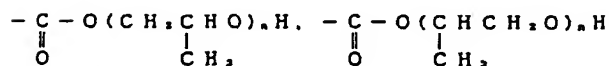
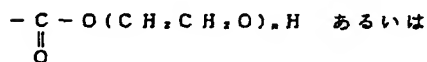
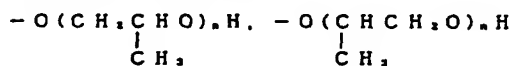


(式中、R¹ 及び R² はそれぞれ炭素数 6 以下のアルキル基、炭素数 6 以下のアルコキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、水酸基、アセチルアミノ基、カルボキシ基、メトキシカルボニル基、アセトキシ基、アルデヒド基あるいはハロゲンを示し、R³ は水素又は炭素数 4～18 の直鎖あるいは分岐アルキル基又はアルケニル基を示し、R⁴ 及び R⁵ はそれぞれ水素又はメチル基を示す。Y は酸素あるいはオキシカルボニル基を示し、a は 0～4 の整数、b は 0～4 の整数、m は 1～18 の整数、n は 2.0～70.0 の実数を示す。]

アルケニル基を示している。

さらに Y は酸素 (—O—) 又はオキシカルボニル基 (—C(=O)—) を示し、R⁴、R⁵ は水素又は

メチル基 (CH₃) を示す。従って、



等である。

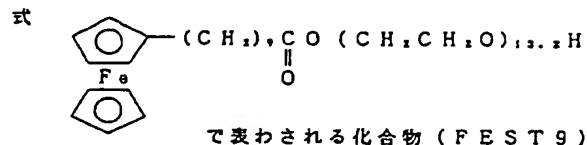
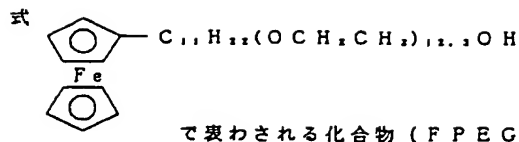
また m は 1～18 の整数を示す。従って、環員炭素原子と上記酸素又はオキシカルボニル基との間に、エチレン基、プロピレン基等の炭素数 1～18 のアルキレン基が介在したものとなる。さらに n は上記オキシエチレン基などのオキシアルキ

で表わされるフェロセン誘導体を代表的なものとしてあげることができる。ここで、一般式 (I) 中の各記号は前述した通りである。つまり、国際公開 WO 88/07538、WO 89/01939、特願昭 63-233797 号、その他に記載される如く、R¹ 及び R² はそれぞれ炭素数 6 以下のアルキル基 (メチル基 (CH₃), エチル基 (C₂H₅) 等), アルコキシ基 (メトキシ基 (OCH₃), エトキシ基 (OC₂H₅) 等), アミノ基 (NH₂), ジメチルアミノ基 (N(CH₃)₂), 水酸基 (OH), アセチルアミノ基 (NHCOCH₃), カルボキシ基 (COOH), アセトキシ基 (OCOCH₃), メトキシカルボニル基 (COOCH₃), アルデヒド基 (CHO) あるいはハロゲン (塩素, 臭素, フッ素, 沃素等) を示す。R¹ 及び R² は同一であっても異なってもよく、さらに R¹ 及び R² がそれぞれ複数個フェロセンの五員環に存在した場合にも、複数の置換基がそれぞれ同一であっても異なってもよい。また、R³ は水素又は炭素数 4～18 の直鎖あるいは分岐アルキル基または

レン基の繰返し数を示すもので、2.0～70.0 の整数のみならず、これらを含む実数を意味し、オキシアルキレン基などの繰返し数の平均値を示すものである。

本発明の方法で用いるフェロセン誘導体は、上記一般式 (I) で表わされるもののほかに、様々なものがあり、アンモニウムタイプ、ビリジンタイプ (国際公開 WO 88/07538 等) をはじめ、特願昭 63-233797 号明細書、同 63-233798 号明細書、同 63-248600 号明細書、同 63-248601 号明細書、特願平 1-45370 号明細書、同 1-54956 号明細書、同 1-70680 号明細書、同 1-70681 号明細書、同 1-76498 号明細書および同 1-76499 号明細書に記載されたフェロセン誘導体を挙げることができる。

このなかで特に次に挙げるフェロセン誘導体为好適に使用される。



上記の如きフェロセン誘導体は極めて効率良く

水性媒体に、所望の機能層の材料を分散あるいは可溶化することができるものである。

本発明の方法では、まず水性媒体中に上記の界面活性剤および所望の機能層の材料を入れて、超音波、ホモジナイザーあるいは攪拌機等により、1時間～7日間程度充分に攪拌させる。この操作で機能層材料は、HLB値10～20を有する界面活性剤の作用で、水性媒体中に均一に分散あるいは可溶化して、分散液あるいはミセル溶液となる。本発明の方法では、このようにして得た均一

る。この支持塩を加えずに通電を行うこともできるが、この場合支持塩を含まない純度の高い薄膜が得られる。また、支持塩を用いる場合、その支持塩の種類は、可溶化の進行や電極への前記疎水性物質の析出を妨げることなく、水性媒体の電気伝導度を調節しうるものであれば特に制限はない。

具体的には、一般的に広く支持塩として用いられている硫酸塩(リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、アルミニウムなどの塩)、酢酸塩(リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウムなどの塩)、ハロゲン化物塩(リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウムなどの塩)、水溶性酸化物塩(リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウムなどの塩)が好適である。

本発明の方法における通電条件は、使用している電極、即ち陽極あるいは陰極上、正孔注入輸送

分散液あるいはミセル溶液に、所望に応じて支持塩を加えて、また状況に応じて過剰の機能層材料を遠心分離、デカンテーション、静止沈降等にて除去し、得られた電解液を静置したままあるいは若干の攪拌を加えながら通電処理する。また、通電処理中に機能層材料を電解液に補充添加してもよく、あるいは電解液の一部を系外へ抜き出し、抜き出した電解液に機能層材料を加えて充分に混合攪拌し、しかる後にこの液を系内へ戻す循環回路を併設してもよい。

この際の機能層材料の濃度は飽和濃度以上であればよい。また界面活性剤の濃度は、特に制限はないが、通常は10μM～0.1M、好ましくは0.5mM～5mMの範囲で選定する。また、支持塩(支持電解質)は、水性媒体の電気伝導度を調節するために必要に応じて加えるものである。この支持塩の添加量は、可溶化あるいは分散している機能層材料の析出を妨げない範囲であればよく、通常は上記界面活性剤の0～300倍程度の濃度、好ましくは10～200倍程度の濃度を目安とす

層上、発光層上あるいは電子注入輸送層上に前記機能層材料の薄膜が生成する条件下に設定すればよい。ここで通電条件は、状況に応じて様々に異なるが、具体的には液温を室温～80℃、陽極あるいは陰極上に前記機能層材料の薄膜が生成する条件とは、状況に応じて様々に異なるが、具体的には液温を室温～70℃、好ましくは20～60℃、通電時間を1分～2時間として、定電位あるいは定電流にて通電処理することとなる。この定電位での通電処理にあたっては、両極間を0.5～10.0V、好ましくは3.0～0.5Vの電位に設定し、また、定電流での通電処理にあたっては、電流密度を1μA/cm²～100mA/cm²、好ましくは100μA/cm²～10mA/cm²の範囲に設定すればよい。

本発明の方法で得られた薄膜には、さらに必要に応じて、通電洗浄、溶媒洗浄、150～350℃でのベーキング処理等の後処理を行うことも有効である。

このようにして得られた正孔注入輸送層、発光

層あるいは電子注入輸送層の上にさらにもう一方の電極を従来公知の方法で形成して、有機EL素子を得ることができる。

本発明の方法によれば、種々の有機EL素子を製造することができる。例えば、(1)基板上に電極（陽極あるいは陰極）を種々の方法にて形成し、この上に上記ミセル電解法にて発光層を積層し、さらに対電極を形成した有機EL素子、(2)基板上に電極を種々の方法にて形成し、この上に上記ミセル電解法あるいは他の方法にて正孔注入輸送層を積層し、さらにミセル電解法あるいは他の方法にて発光層を積層し（但し、正孔注入輸送層、発光層の少なくとも一層はミセル電解法で形成）、その上に陰極を形成した有機EL素子、(3)基板上に電極を種々の方法にて形成し、この上に上記ミセル電解法あるいは他の方法にて発光層を積層し、さらにミセル電解法あるいは他の方法にて電子注入輸送層を積層し（但し、発光層、電子注入輸送層の少なくとも一層はミセル電解法で形成）、その上に対電極を形成した有機EL素子、(4)基板上

フェニル) - 4, 4'-ジアミノビフェニル(TPD) 200 mgを2 mMのFPEG水溶液に加え、超音波で10分間分散した後、スターラーで3日間攪拌した。その後、LiBrを加え、100 mMの濃度とし、上記基板を浸漬して陽極とし、対極に白金板を設け、0.5 Vで30分間電解した。通電量は、0.03クーロン(C)であった。

こうして、膜厚100 nmの正孔注入輸送層が形成された。さらに、クマリン30の入ったモリブデン製抵抗ポートを真空蒸着装置に入れ、通電し、235℃まで加熱し、蒸着速度0.5～0.7 nm/secで、前記正孔注入輸送層の上に蒸着して、膜厚100 nmの発光層を設けた。なお、蒸着時の該基板の温度は室温であった。

蒸着後、真空槽を明け、発光層の上にステンレス鋼製のマスクを設置し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムを3 g入れ、電子ビーム蒸着装置のつばに銅を入れた。この後、再び真空槽を 3×10^{-4} Paまで減圧し、マグネシウム入りのポートに通電し蒸着速度4～5 nm/sec

に電極を種々の方法にて形成し、この上に上記ミセル電解法あるいは他の方法にて、正孔注入輸送層、発光層をこの順に積層し、さらにミセル電解法あるいは他の方法にて電子注入輸送層を積層し（但し、正孔注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の少なくとも一層はミセル電解法で形成）、その上に対電極を形成した有機EL素子などが挙げられる。また、ここで積層の順序は常に基板の側からのみでなく、対向電極の側から積層して、所望する有機EL素子を形成することもできる。

〔実施例〕

次に実施例及び比較例により本発明をさらに詳細に説明する。

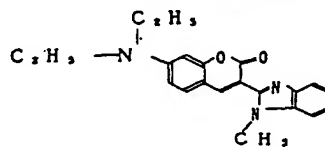
実施例 1

膜厚120 nmのITO透明電極が設けられているガラス基板(25×75×1.1 mmサイズ、HOYA社製)を透明支持基板とし、これをイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄し、さらにイソプロピルアルコールに浸漬して洗浄した。N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチル

マグネシウム)を蒸着した。このとき同時に電子ビームにより銅を加熱し、蒸着速度0.1～0.3 nm/secで銅を蒸着し前記マグネシウムに銅を混合し、Mg:Cu対向電極とした。以上により目的とするEL素子の作製を終えた。

この素子のITO電極を正極、Mg:Cuから成る対向電極を負極として、直流15 Vを印加したところ、電流密度32 mA/cdの電流が流れ、緑色の発光を得た。この際の発光極大波長は508 nm、発光輝度は500 cd/m²、発光効率は0.332 lm/Wであった。

なお、クマリン30は3-(2'-N-メチルベンズイミダゾリル)-7-N, N'-ジエチルアミノクマリンで、次の構造を有している。



実施例 2

実施例1で用いたITO透明電極と同様のIT

O透明電極に、実施例1と同様の操作でTPDを製膜し、TPD/ITO電極を得た。膜厚は95 nmであった。

クマリン30を200 mgと2 mMのFPEG水溶液に加え、超音波で10分間分散した後、スカラーで3時間攪拌した。その後、LiBrを加えて、100 mMの濃度とし、上記TPD/ITO電極を浸漬して陽極とし、対極に白金を設け、0.5 Vで30分間電解した。通電量は0.03 Cであった。この結果クマリン30/JPD/ITOを得た。

蒸着後、真空槽をあけ、発光層の上にステンレス鋼製のマスクを設置し、モリブテン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムを3 g入れ、電子ビーム蒸着装置のつばに銅を入れた。この後、再び真空槽を 3×10^{-4} Paまで減圧し、マグネシウム入りのポートに通電し蒸着速度4~5 nm/secでマグネシウムを蒸着した。このとき同時に電子ビームにより銅を加熱し、蒸着速度0.1~0.3 nm/secで銅を蒸着し前記マグネシウムに銅を

10^{-4} Paまで減圧したのち、電子ビームによりAlを加熱して、1~1.5 nm/secの蒸着速度でAlを蒸着して、膜厚150 nmのAlから成る対向電極とすることにより、目的とするEL素子を作製した。

この素子のITO電極を正極、Alから成る対向電極を負極として、直流40 Vを印加したところ、電流密度37 mA/cmの電流が流れ、青色の発光を得た。この際の発光極大波長は420 nm、発光輝度は7 cd/m²であった。

実施例4

実施例1で用いたITO透明電極と同様の透明電極を、1 Mのピロールと0.1 MのLiBrを溶解した溶液に浸漬して陽極とし、対極に白金を設け、1.5 Vの電位で3分間電解重合して、ピロール/ITO電極を得た。このとき流れた電流は35 μ A/cm²であった。

次に、ベリレン100 mgと2 mMのFPEGの溶液を超音波で10分間分散させた後、スカラーで3日間攪拌した。その後、LiBrを加え

混合し、Mg:Cu対向電極とした。以上により目的とするEL素子の作製を終えた。

この素子のITO電極を正極、Mg:Cuから成る対向電極を負極として、直流15 Vを印加したところ、電流密度21 mA/cmの電流が流れ、緑色の発光を得た。この際の発光極大波長は510 nm、発光輝度は830 cd/m²、発光効率 1.46 lm/W であった。

実施例3

テトラフェニルブタジエン(TPB)200 mgを2 mMのFPEG水溶液に加え、超音波で10分間分散させた後、スカラーで3日間攪拌した。その後、LiBrを加え100 mMの濃度とし、実施例1で用いたITO基板を浸漬して陽極とし、対極に白金を設け、0.5 Vで300分間電解した。通電量は、0.3 Cであった。この結果、TPB/ITOを得た。

次に、真空槽をあけ、該発光層の上にステンレス鋼製のマスクを設置し、一方、電子ビーム加熱の蒸着用つばにAlを入れ、再び真空槽を $3 \times$

100 mMの濃度とし、これに上記ピロール/ITO電極を浸漬して陽極とし、対極に白金を設け、0.5 Vで30分間電解した。通電量は0.03 Cであった。この結果、ベリレン/ポリピロール/ITOを得た。

蒸着後、真空槽をあけ、発光層の上にステンレス鋼製のマスクを設置し、モリブテン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムを3 g入れ、電子ビーム蒸着装置のつばに銅を入れた。この後、再び真空槽を 3×10^{-4} Paまで減圧し、マグネシウム入りのポートに通電し蒸着速度4~5 nm/secでマグネシウムを蒸着した。このとき同時に電子ビームにより銅を加熱し、蒸着速度0.1~0.3 nm/secで銅を蒸着し前記マグネシウムに銅を混合し、Mg:Cu対向電極とした。以上により目的とするEL素子の作製を終えた。

この素子のITO電極を正極、Mg:Cuから成る対向電極を負極として、直流13 Vを印加したところ、電流密度46 mA/cmの電流が流れ、緑味黄色の発光を得た。この際の発光極大波長は

560 nm、発光輝度は240 cd/m²、発光効率
は0.13 lm/Wであった。

比較例1

ITOが付いているガラス基板(25 mm×75
mm×1.1 mmサイズ、HOYA社製)を透明支持基
板とし、これをイソプロピルアルコールで30分
超音波洗浄し、さらにイソプロピルアルコールに
浸漬して洗浄したこの透明基板を乾燥窒素ガスで
乾燥し、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、
モリブデン製の抵抗加熱ポートにN, N'-ジフ
ェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)
-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(T
PD)を200 mg入れ、さらに別のモリブデン製
の抵抗加熱ポートにクマリン30を200 mg入れ
真空蒸着装置に取付けた。

その後、真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧し、
TPDの入った前記ポートに通電し220℃まで
加熱し、蒸着速度0.1~0.3 nm/秒で透明支
持基板上に蒸着し、膜厚100 nmの正孔注入層
(正孔注入輸送層)とした。さらにクマリン30

の入った前記ポートに通電し、235℃まで加熱
し蒸着速度0.5~0.7 nm/秒で透明支持基板
上の正孔注入層の上に蒸着し膜厚100 nmの発
光層を得た。このとき基板の温度は室温であった。

蒸着後、真空槽を開け、発光層の上にステンレ
ス鋼製のマスクを設置し、モリブデン製の抵抗加
熱ポートにマグネシウムを3 g入れ、電子ビーム
蒸着装置のろつぽに銅を入れた。その後、再度真
空槽を 3×10^{-4} Paまで減圧しマグネシウム入
れのポートに通電し、蒸着速度4~5 nm/秒で
マグネシウムを蒸着した。このとき、同時に電子
ビームにより銅を加熱し、0.2~0.3 nm/秒で
銅を蒸着して前記マグネシウムに銅を混合し、対
向電極とした。以上によりEL素子の作製を終え
た。

この素子のITO電極を陽極、マグネシウムと
銅の混合物よりなる対向電極を負極として、直流
20 Vを印加したところ電流密度が87 mA/cm²
の電流が流れ、緑色の発光を得た。

このときの発光極大波長は510 nm、発光体

半値幅は60 nm、発光輝度は440 cd/m²で
あった。

(発明の効果)

以上の如く、本発明の方法によれば、電極上に
機能を有する薄膜を積層するにあたり、位置あわ
せなどの操作を必要とせず比較的簡易な操作で所
望の薄膜を効率良く製造することができる。また
得られた有機EL素子は、接触面積が広く、高輝
度、高効率である。

したがって、本発明の方法は、表示材料、ブリ
ンク、液晶バックライトなどに用いられる有機E
L素子の製造に有効に利用される。

特許出願人 出光興産株式会社

代理人 弁理士 大谷 保

